

ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND TRIMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF THE SAME

Publication number: JP2000212212

Publication date: 2000-08-02

Inventor: OGURI MOTOHIRO; MIMURA HIDEYUKI; OKADA HISANORI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: C08F4/69; C07C2/32; C08F4/00; C07C2/00; (IPC1-7):
C08F4/69; C08F110/02

- European: C07C2/32

Application number: JP19990011492 19990120

Priority number(s): JP19990011492 19990120

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000212212

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene trimerization catalyst used to produce 1-hexene from ethylene in high selectivity at good efficiency by using at least three components of a chromium complex coordinated with neutral polydentate ligands, an alkyl metal compound, and a modified clay mineral. SOLUTION: The chromium complex used is desirably a complex represented by the formula: ACrBn (wherein A is a neutral polydentate ligand; (n) is 1-3; and B is desirably a carbonyl, a 1-10C hydrocarbon group, a halogen, an amino, or a thioalkoxide. The neutral polydentate ligand is desirably the one having a tripod structure. The modified clay compound is desirably the reaction product of a clay mineral with at least one salt selected from among a protonate of an amine compound, a protonate of a phosphine compound, a phosphonium salt, an oxonium salt, a sulfonium salt, a carbonium salt, a silver salt, and a ferrocenium salt.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
 特開2000-212212
 (P2000-212212A)
 (43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. C 0 8 F 110/02	識別記号 P I C 0 8 F 110/02	テ-ロト*(参考) 4 J 0 2 8
-----------------------------------	----------------------------------	------------------------

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-11492	(71)出願人 東ソ株式会社 山口県新温泉市関成町4560番地
(22)出願日 平成11年1月20日(1999.1.20)	(72)発明者 小栗 元宏 三重県四日市市別名6丁目7-8
	(72)発明者 三村 美之 三重県四日市市別名3丁目5-1
	(72)発明者 岡田 久則 三重県四日市市垂井町366-1

最終頁に続く

(54)【発明の名稱】 エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法

(57)【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択性に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物の少なくとも3成分からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】変性粘土化合物が、粘土化合物とアミン化合物のプロトン酸塩及びホスフィン化合物のプロトン酸塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、カルボニウム塩、銀塩もしくはフェロセニウム塩からなる群より選ばれる1種以上の塩との反応生成物であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】中性の多座配位子が配位したクロム錯体が、下記一般式(1)

$ACrB_n$ (1)

(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1~3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1~10の酰化水素基、カルボキシレート基もしくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシン、チオアルコキシン、カルボニル、アーレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスファイト、エーテル、スルホン、スルホキシド及びスルフィドからなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される錯体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項4】中性の多座配位子が3開環構造を有することを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】中性の多座配位子が $f-a-c-i-a$ に配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル金属化合物が、下記一般式(2)

R_pMX_q (2)

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシン、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンをエチ

レンから効率よく、かつ高選択性で製造するエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【00002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いることは公知である。例えば、特開平10-7712号公報には、特定の塩素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環境ポリアミン又はヒドロトリス(ピラギル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【00003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。また、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低く、工業的な観点から十分なものではなかった。また、特開平10-231317号公報に記載の方法も触媒活性は低いものであった。さらに、選択性に関して1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【00004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、LLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択性で製造することができるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【00005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため競合検討を行った結果、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒を用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択性に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【00006】即ち本発明は、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒とそれを利用したエチレンの三量化方法に関する。

【00007】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【00008】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、変性粘土化合物が用いられる。変性粘土化合物は、粘土化合物とアミン化合物のプロトン酸塩及びホスフィン化合物のプロトン酸塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、カルボ

ニウム塩、銀塩もしくはフェロセニウム塩からなる群より選ばれる1種以上の塩との反応生成物が好適なものとして挙げられる。

【0009】ここで粘土化合物とは、一般にケイ素イオンに酸素イオンが配位してできる四面体とアルミニウム、マグネシウム又は鉄等のイオンに酸素又は水酸化物のイオンが配位してできる八面体とから構成される無機高分子化合物である。多くの粘土化合物の骨格構造は電気的に中性ではなく、表面に正又は負の電荷を帯びている。この負電荷を補償するために層間にカチオンを有するが、この層間カチオンは他のカチオンとイオン交換が可能である。このため、層間カチオンの量はカチオン交換容量(CEC)と呼ばれ、粘土100gあたりのミリ当量数(meq)によって表される。CECは粘土によって異なるが、粘土ハンドブック第二版(日本粘土学会編、技報堂出版株式会社発行)によれば、カオリナイト:3~15meq/100g、ハロサイト:5~40meq/100g、モンモリロナイト:80~150meq/100g、イライト:10~40meq/100g、バーミキュライト:100~150meq/100g、緑泥石:10~40meq/100g、セピオライト及びアバガライト:20~30meq/100gである。

【0010】本発明において用いられる粘土化合物は、粘土化合物の表面が負電荷を帯びており、カチオン交換能を有する粘土化合物である。具体的には、特に限定されものではないが、例えば、カオリナイト、ディッカイト、ハロサイト等のカオリナイト化合物類、モンモリナイト、ヘクトライト、バイドライト、サボナイト、テニオライト、ソーコナイト等のスメクタイト族類、白雲母、パラゴナイト、イライト等の雲母族類、バーミキュライト族、マーガライト、クリントナイト等の脂肪族類、ドンバサイト、クックアイト、クリコロア等の緑泥石族類、セピオライト及びパリゴルスカイト等が挙げられる。これら粘土化合物は天然に存在するが、人工合成により不純物の少ないものを得ることもできる。本発明において、粘土化合物とはここに示した天然の粘土化合物及び人工合成により得られる粘土化合物を意味し、それらが使用可能である。

【0011】本発明において、粘土化合物と反応せしめる塩としては、アミン化合物のプロトン酸塩及びホスフィン化合物のプロトン酸塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、カルボニウム塩、銀塩もしくはフェロセニウム塩が挙げられる。

【0012】ここで、上記のアミン化合物のプロトン酸塩として用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、メチルアミン塩酸塩、エチラミン塩酸塩、ブチラミン塩酸塩、s-ブチラミン塩酸塩、t-ブチラミン塩酸塩、ヘキシラミン塩酸塩、2-アミノヘプタン塩酸塩、3-アミノヘプタン塩酸塩、ヘプ

チルアミン塩酸塩、1、5-ジメチルヘキシルアミン塩酸塩、1-メチルヘプチルアミン塩酸塩、オクチルアミン塩酸塩、t-オクチルアミン塩酸塩、ノニルアミン塩酸塩、デシルアミン塩酸塩、ウンデシルアミン塩酸塩、ドデシルアミン塩酸塩、トリデシルアミン塩酸塩、1-テトラデシルアミン塩酸塩、ペンタデシルアミン塩酸塩、1-ヘキサデシルアミン塩酸塩、オクタデシルアミン塩酸塩、オレイルアミン塩酸塩、シクロヘキシリルアミン塩酸塩、シクロヘプタルアミン塩酸塩、シクロヘキサメチルアミン塩酸塩、2-メチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、2、3-ジメチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、シクロドデシルアミン塩酸塩、2-(1-シクロヘキセニル)エチラミン塩酸塩、グリコニアミン塩酸塩等の脂肪族1級アミンのプロトン酸塩類、ジメチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン塩酸塩、ジブチルアミン塩酸塩、N-メチルヘキシリルアミン塩酸塩、ジヘキシリルアミン塩酸塩、ビス(2-エチルヘキシリル)アミン塩酸塩、ジオクチルアミン塩酸塩、ジデシルアミン塩酸塩、ジヘキサデシルアミン塩酸塩、ジオクタデシルアミン塩酸塩、ジオレイルアミン塩酸塩、N-メチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、N-エチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、N-イソプロピルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、N-ヒーブチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、N-アリルシクロヘキシリルアミン塩酸塩等の脂肪族2級アミンのプロトン酸塩類、N、N-ジメチルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルオクチルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルウンデシルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルメチルドデシルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルテトラデシルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルヘキサデシルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルオクタデシルアミン塩酸塩、N、N-ジオクチルメチルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルシルメチルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルアミン塩酸塩、トリブチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン塩酸塩、トリイソクチルアミン塩酸塩、トリオクチルアミン塩酸塩、トリイソデシルアミン塩酸塩、トリデシルアミン塩酸塩、N、N-ジメチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩、N、N-ジエチルシクロヘキシリルアミン塩酸塩等の脂肪族3級アミンのプロトン酸塩類が挙げられる。

【0013】また、ビロリジン塩酸塩、ビペリジン塩酸塩、2、5-ジメチルビロリジン塩酸塩、2-メチルビペリジン塩酸塩、3-メチルビペリジン塩酸塩、4-メチルビペリジン塩酸塩、2、6-ジメチルビペリジン塩酸塩、3、3-ジメチルビペリジン塩酸塩、3、5-ジ

メチルビペリジン塩酸塩、2-エチルビペリジン塩酸塩、2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン塩酸塩、1-メチルビロリジン塩酸塩、1-メチルビペリジン塩酸塩、1-エチルビペリジン塩酸塩、1, 2, 2, 6, 6-ペニンタメチルビペリジン塩酸等の脂肪族複素環式アミンのプロトン塩酸塩類が挙げられる。

メチル-4-ブチラニリン塩酸塩、N-メチル-4-s-ブチラニリン塩酸塩、N-メチル-4-ヒーブチラニリン塩酸塩、N-メチル-2, 6-ジエチラニリン塩酸塩、N-メチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン塩酸塩、N-メチル-p-アニシジン塩酸塩、N-エチル-p-アニシジン塩酸塩、N-ジメチルアニリン塩酸塩、N-ジエチルアニリン塩酸塩、N-ジブチルアニリン塩酸塩、ジフェニルメチルアミン塩酸塩、トリフェニルアミン塩酸塩、N-N-ジメチル-o-トルイジン塩酸塩、N-ジメチル-p-トルイジン塩酸塩、N, N, 2, 3-トライメチルアニリン塩酸塩、N, N, 2, 5-トライメチルアニリン塩酸塩、N, N, 2, 6-トライメチルアニリン塩酸塩、N, N, 3, 5-トライメチルアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-エチラニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-3-エチラニリン塩酸塩、N-ジメチル-4-エチラニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-6-エチル-o-トルイジン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-イソプロピルアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-t-ブチラニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-4-s-ブチラニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2, 6-ジエチラニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-クロロアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-3-クロロアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-4-クロロアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-ブロモアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-3-ブロモアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-4-ブロモアニリン塩酸塩、N, N-ジメチル-o-アニシジン塩酸塩、N, N-ジメチル-m-アニシジン塩酸塩、N, N-ジメチル-p-アニシジン塩酸塩、N, N-ジメチル-o-フェネチジン塩酸塩、N, N-ジメチル-p-フェネチジン塩酸塩、N, N-ジメチル-1-アミノナフタレン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-アミノナフタレン塩酸塩、N, N-ジメチル-2-アミノフルオレン塩酸塩、N, N-ジメチル-3-アミノフルオレン塩酸塩、N, N-ジメチル-4-アミノフルオレン塩酸塩、N, N-ジメチル-p-トメリメチルシリルアニリン塩酸塩等の芳香族アミンのプロトン酸類、またビリジン塩酸塩、2-メチルビリジン塩酸塩、3-メチルビリジン塩酸塩、4-メチルビリジン塩酸塩、キノン塩酸塩、イ

ソキノリン・塩酸塩等の複素環式芳香族アミンのアプロトン酸塩類が挙げられる。

【0015】さらに、ホスフィン化合物のプロトン酸塩として通常用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン・ヒドロプロマイド等が挙げられる。ホスホニウム塩として通常用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド等が挙げられる。オキソニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルオキソニウムクロライド等が挙げられる。アルホニウム塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリメチルスルホニウムオキオイド等が挙げられる。カルボニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエニルメチルクロライド、トリフェニルメチルプロマイド等が挙げられる。銀塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等が挙げられる。フェロセニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェロセニウムクロライド、デカメチルフェロセニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち活性や入手の面から、アミン化合物のプロトン酸塩が好ましく用いられる。

【0016】本発明に用いる変性粘土化合物は、前記の粘土化合物と塩を溶媒中で接触させることにより調製できる。変性粘土化合物を調製する際の反応条件は、特に制限はない。

【0017】前記の粘土化合物と塩の反応量比は特に制限はないが、粘土化合物中に存在するカチオンと当量以上の塩を反応させることができ。上記の粘土化合物は1種類を単独で使用しても、複数種類を混合してもよく、またまたは1種類を単独で使用しても、複数種類を混合してもよい。また、調製の際に用いる反応溶媒として、水もしくは極性を有する有機溶媒が用いられる。極性を有する有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、塩化メチレン等のハログエン化炭水素類が挙げられる。これらの中、水及びアルコール類が好ましく用いられる。

【0018】本発明において用いられるアミン化合物のプロトン酸塩は、アミン化合物とプロトン酸を反応させて合成される。このプロトン酸塩を合成する際に用いられるプロトン酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化水素、フッ化水素、臭化水素、ヨウ化水素及び硫酸等が挙げられる。また、アミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル

アミン、エチルアミン、ブチルアミン、s-ブチルアミン、l-ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、ヘプチルアミン、1、5-ジメチルヘキシルアミン、1-メチルヘプチルアミン、オクチルアミン、l-オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ベンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシリルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロヘキサンメチルアミン、2-メチルシクロヘキシリルアミン、4-メチルシクロヘキシリルアミン、2、3-ジメチルシクロヘキシリルアミン、シクロドデシルアミン、2-(1-シクロヘキセニル)エチルアミン、ジラニカルミン等の脂肪族1級アミン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジヘキシリルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジオレイルアミン、N-メチルシクロヘキシリルアミン、N-エチルシクロヘキシリルアミン、N-イソブロピルシクロヘキシリルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシリルアミン、N-アリルシクロヘキシリルアミン等の脂肪族2級アミン類、N、N-ジメチルブチルアミン、N、N-ジメチルヘキシリルアミン、N、N-ジメチルオクチルアミン、N、N-ジメチルウンデシルアミン、N、N-ジメチルデシルアミン、N、N-ジメチルヘキサデシルアミン、N、N-ジメチルオクタデシルアミン、N、N-ジオクチルメチルアミン、N、N-ジウンデシルメチルアミン、N、N-ジメチルデシルメチルアミン、N、N-ジヘキサデシルメチルアミン、N、N-ジオクタデシルメチルアミン、N、N-ジオレイルメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシリルアミン、トリイソクチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソブチルアミン、トリドデシルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシリルアミン、N、N-ジエチルシクロヘキシリルアミン等の脂肪族3級アミン類が挙げられる。

【0019】また、ビロジン、ビペリジン、2、5-ジメチルビロジン、2-メチルビペリジン、3-メチルビペリジン、4-メチルビペリジン、2、6-ジメチルビペリジン、3、3-ジメチルビペリジン、3、5-ジメチルビペリジン、2-エチルビペリジン、2、2、6、6-テトラメチルビペリジン、1-メチルビロジン、1-メチルビペリジン、1-エチルビペリジン、1-ブチルビペリジン、1、2、2、6、6-ベンタメチルビペリジン等の脂肪族複素環式アミン類が挙げられる。

【0020】さらに、o-トルイジン、m-トルイジ

ン、p-トルイジン、2、3-ジメチルアニリン、2、4-ジメチルアニリン、2、5-ジメチルアニリン、2、6-ジメチルアニリン、3、4-ジメチルアニリン、3、5-ジメチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、6-エチル-0-トルイジン、2-イソプロピルアニリン、4-イソプロピルアニリン、2-レーブチルアニリン、4-ブチルアニリン、4-s-ブチルアニリン、4-t-ブチルアニリン、2、6-ジエチルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、o-アニシン、m-アニシン、p-アニシン、o-フェネチジン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、1-アミノフルオレン、2-アミノフルオレン、3-アミノフルオレン、4-アミノフルオレン、5-アミノインダン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、N-メチル-0-トルイジン、N-メチル-m-トルイジン、N-メチル-p-トルイジン、N-エチル-0-トルイジン、N-エチル-m-トルイジン、N-エチル-p-トルイジン、N-アリル-0-トルイジン、N-アリル-m-トルイジン、N-アリル-p-トルイジン、N-ブロビル-0-トルイジン、N-ブロビル-m-トルイジン、N-ブロビル-p-トルイジン、N、2、3-トリメチルアニリン、N、2、4-トリメチルアニリン、N、2、5-トリメチルアニリン、N、2、6-トリメチルアニリン、N、3、4-トリメチルアニリン、N、3、5-トリメチルアニリン、N-メチル-2-エチルアニリン、N-メチル-3-エチルアニリン、N-メチル-4-エチルアニリン、N-メチル-6-エチル-0-トルイジン、N-メチル-2-イソプロピルアニリン、N-メチル-4-イソプロピルアニリン、N-メチル-2-t-ブチルアニリン、N-メチル-4-s-ブチルアニリン、N-メチル-4-t-ブチルアニリン、N-メチル-2、6-ジエチルアニリン、N-メチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン、N-メチル-p-アニシン、N-エチル-p-アニシン、N、N-ジエチルアニリン、N、N-ジブチルアニリン、ジフェニルメチラミン、トリフェニルアミン、N、N-ジメチル-0-トルイジン、N、N-ジメチル-3-テトラメチルアニリン、N、N、2、4-テトラメチルアニリン、N、N、2、5-テトラメチルアニリン、N、N、2、6-テトラメチルアニリン、N、N、3、4-テトラメチルアニリン、N、N、3、5-テトラメチルアニリン、N、N-ジメチル-2-エチルアニリン、N、N-ジメチル-3-エチルアニリン、N、N-ジメチル-4-エチルアニリン、

N、N-ジメチル-6-エチル-0-トルイジン、N、N-ジメチル-2-イソプロピルアニリン、N、N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N、N-ジメチル-2-t-ブチルアニリン、N、N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N、N-ジメチル-2、6-ジエチルアニリン、N、N-ジメチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン、N、N-ジメチル-2-クロロアニリン、N、N-ジメチル-3-クロロアニリン、N、N-ジメチル-4-クロロアニリン、N、N-ジメチル-2-ブロモアニリン、N、N-ジメチル-3-ブロモアニリン、N、N-ジメチル-4-ブロモアニリン、N、N-ジメチル-o-アニシン、N、N-ジメチル-m-アニシン、N、N-ジメチル-p-アニシン、N、N-ジメチル-o-フェネチジン、N、N-ジメチル-p-フェネチジン、N、N-ジメチル-1-アミノナフタレン、N、N-ジメチル-2-アミノナフタレン、N、N-ジメチル-2-アミノフルオレン、N、N-ジメチル-3-アミノフルオレン、N、N-ジメチル-4-アミノインダン、N、N-ジメチル-2-アミノビフェニル、N、N-ジメチル-4-アミノビフェニル、N、N-ジメチル-p-トリメチルシリルアニリン等の芳香族アミン類、またビリジン、2-メチルビリジン、3-メチルビリジン、4-メチルビリジン、キノリン、イソキノリン等の複雑環式芳香族アミン類が挙げられる。なお、粘土化合物と反応せしめるアミン化合物のプロトン酸基は、予めアミン化合物とプロトン酸を反応させて単離したものを用いてもよいし、粘土化合物と反応させる際の反応装置中で生成させてよい。

【0021】本発明において、変性粘土化合物の使用量は特に制限されるものではないが、後記のクロム錯体1モルに対して0.01~1000kgであり、好ましくは0.1~1000kg、より好ましくは1~500kgである。

【0022】本発明において、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、中性の多座配位子が配位したクロム錯体が用いられる。中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、下記一般式(1)

$$A \text{C} \rightleftharpoons B_n \quad (1)$$

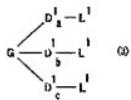
(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1~3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、カルボキシレート基もしくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシド、チオアルコキシド、カルボニル、アレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスマイト、エーテル、スルホン、スルホキシド及びスルフィドからなる群より選

ばれる1種以上を表す)で示される錯体が好適なものとして挙げられる。

【0023】ここで、クロム錯体に配位させる中性の多座配位子として用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(3)

【0024】

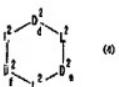
【化1】



【0025】(式中、a, b, cはそれぞれ独立した0~6の整数である。D^aはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2個の炭化水素基、L^bはそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基又は複素環式化合物を表す。また、Gは炭化水素、ケイ素、窒素又はリンを表す)で示される三脚型構造を有する多座配位子、下記一般式(4)

【0026】

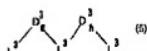
【化2】



【0027】(式中、d, e, fはそれぞれ独立した1~6の整数である。D^dはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2個の炭化水素基、L^eはそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基を表す)で示される環状型構造を有する多座配位子及び下記一般式(5)

【0028】

【化3】



【0029】(式中、g, hはそれぞれ独立した0~6の整数である。D^gはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2個の炭化水素基、L^hはそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基又は複素環式化合物を表す)で示されるブリッジ型構造を有する多座配位子等が挙げられる。

【0030】上記一般式(3)、(4)及び(5)において、D¹、D²及びD^dは、特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等の

アルコキシ基類等が挙げられる。

【0031】一般式(3)、(4)及び(5)において、L¹、L²及びL^bで示されるヘテロ元素基は、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基等のアリルオキシ基類、メチルオキシ基、エチルオキシ基、ブロピルオキシ基、ブチルオキシ基等のアルキルオキシ基類、フェニルオキシ基、トリルオキシ基等のアリールオキシ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0032】また、一般式(3)及び(5)において、L¹及びL^bで示される複素環式化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等が挙げられる。これらの中テロ元素基及び複素環式化合物の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0033】上記一般式(3)におけるGとしては、特に限定されるものではないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヒドロキシメタン、メチルシラン、フェニルシラン、アミン、アミンオキシド、ホスフイン、ホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0034】上記一般式(3)で示される三脚型構造を有する多座配位子として通常用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)ブロパン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブロキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタン、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素多座配位子類、1, 1, 1-トリス(メチルオキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブチルオキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタン、

ス（フェニルチオメチル）エタン、トリス（チエニル）メタン等の合イオウ多座配位子類、1, 1, 1-トリス（ジメチルアミノメチル）エタン、1, 1, 1-トリス（ジフェニルアミノメチル）エタン、トリス（ピラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル）メタン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル）エタン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル）アロバン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル）エタン、トリス（2-ビリジル）メタン、トリス（6-メチル-2-ビリジル）メタン、トリス（2-ビリジル）アミン、トリス（2-ビリジル）ホスフィン、トリス（2-ビリジル）ホスフィンキシド、トリス（2-ビリジル）ヒドロキシメタン、トリス（1-イミダゾリル）メタン等の含窒素多座配位子類、1, 1, 1-トリス（ジフェニルホスフィノメチル）エタン、1, 1, 1-トリス（ジメチルホスフィノメチル）エタン、1, 1, 1-トリス（ジエチルホスフィノメチル）エタン等の含リン多座配位子類が挙げられる。

[0035]また、環状型構造を有する多座配位子としては、特に規定されるものはないが、例えば、1, 3, 5-トライメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トライエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 1, 3, 5-トリー-1-プロピル-1, 3, 5-トライアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トートリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トライ-n-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トーリシクロヘキシル-1, 3, 5-トライアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トーリペニジル-1, 3, 5-トライアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、2, 4, 6-トライメチル-1, 3, 5-トライアザシクロヘキサン、1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トリー-1-プロピル-1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トライアザシクロノナン、1, 4, 7-トライアザシクロノナン等の含窒素多座配位子類、1, 3, 5-トライアシクロヘキサン、1, 4, 7-トライアシクロノナン、1, 4, 5, 9, 13-テトラチアヘキサデカン等の含オウ多座配位子類、1, 3, 5-トライオキサシクロヘキサン、1, 4, 4, 7-トライオキサシクロヘキサン、1, 4, 7-トライオキサシクロノナン、1, 2-クラウン-4、1, 5-クラウン-5、1, 8-クラウン-6等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0036】ブリッジ型構造を有する多座配位子としては、特に限界されるものではないが、例えば、ビス(ジメチルホスフィノエチル)メチルホスフシン、ビス(ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフシン等の合�リン多座配位子類、ジエチレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)メチルアミン、ビス(ジエチルアミノエチル)エチルアミン、ビス(フェニルアミノエチル)アミン、 α 、 α' 、 α'' -トリピリジン、2、6-ビス(2-フェニル-2-アザエチニル)ピリジン、ビス[3-(2-ピリジルエチル)ミノ]-2-ブタノンオキシム]等の含螢素多座配位子類、ジエチレングリコールメチルエーテル、ビス(メトキシエチル)エーテル、ビス(エトキシエチル)エーテル、ビス(ブロキシエチル)エーテル、(レブロキシエチル)(メトキシエチル)エーテル等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0037】また、上記一般式(1)のBにおいて、炭素数1～10の酰化水素基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基又はフェニル基等が挙げられる。炭素数1～10のカルボキシル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセテート基、ナフテート基又は2-エチルヘキサノエート基等が挙げられる。炭素数1～10のジケトナー基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチルアトナー基等が挙げられる。ハロゲン原子原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、N-メチルアリルアミド又はアニリド基等が挙げられる。イミド基としては、特に限定されるものはないが、例えば、ベンゾフェノノイミド等が挙げられる。アルコキシド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メキシド基、エトキシド基、プロポキシド基、ブトキシド基又はフェニキド基等が挙げられる。チオアルコキシド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、チオオメキシド基、チオエキシド基、チオプロポキシド基、チオブタキシド基又はチオフェノキシド基等が挙げられる。アレーヌとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン又はナフタレン等が挙げられる。アルケンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン又はデセン等が挙げられる。アルキンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フッニアラセチレン又はジニアラセチレン等が挙げられる。

が挙げられる。アミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミン又はトリプチルアミン等が挙げられる。イミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンズフェノイミン又はメチルエチルケトアミン等が挙げられる。ニトリルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリル又はベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 γ -ブチルイソニトリル又は α -メチルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン又はトリプチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリピラルホスフィンオキシド又はトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスファイトとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイト又はトリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホキドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホン又はジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキド又はジブチルスルホキド等が挙げられる。スルフオイドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィド又はブチルスルフィド等が挙げられる。

〔0038〕上記一般式(1)で示される中性の多座配位子が配位したクロム錯体の具体的な例としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス(ジイソプロピラミド)クロム(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス(ジメチルアミド)クロム(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス「ビス(トリメチルシリル)アミド」クロム(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリエキシド(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリオブタキシド(III)、1,1,1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-トリス(ブロキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルーメンタクロムトリカルボニル

ニル (0)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンクロム (ジブチルスルフィド) ジカルボニル (0)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル) メタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) エタンクロムトリカルボニル (0)、トリス (2-ピラゾリル) プロパンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) ブタンクロムトリカルボニル (0)、トリス (2-ピラゾリル) メタクリロムトリカルボニル (0)、トリス (6-メチル-2-ピラゾリル) メタシクロムトリカルボニル (0)、トリス (2-ピラゾリル) アミンクロムトリカルボニル (0)、トリス (2-ピラゾリル) ホスフィンオキシドクロムトリカルボニル (0)、トリス (1-イミダゾリル) メタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンクロムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンクロムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン-トリス (ジイソプロピルアミド) クロム (III) 等の三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0039】また、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリ-1-イソプロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリ-1-イソプロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリクロライド (III)、1, 3, 5-トリ-1-イソプロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムジクロライド (I)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロム (II)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリー-1-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロム (III)、1, 3, 5-トリー-1-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロム (III)、1, 3, 5-トリー-1-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリー-1-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリクロライド (III)、1, 3, 5-トリー-1-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンクロムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタクリロムトリカルボニル (0)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタシクロムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) アミド (III)、1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) エタンクロムトリカルボニル (0) 等が用いられる。

【0040】さらに、ビス (ジメチルホスフィノエチル) メチルホスフィンクロムトリクロライド (I I I)、ビス (ジフェニルホスフィノエチル) フェニルホスフィンクロムトリカルボニル (0)、ビス (ジフェニルホスフィノエチル) フェニルホスフィンクロムトリクロライド (III)、ジエチレントリアミンクロムトリカルボニル (0)、ビス (ジメチルアミノエチル) メチルアミンクロムトリクロライド (III)、 α , α' , α'' -トリピリジンクロムトリクロライド (III)、2, 6-ビス (2-フニル-2-アゼテニル) ピリジンクロムトリクロライド (III)、ビス [3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム] クロムトリクロライド (III)、ビス (メトキシエチル) エーテルクロムトリクロライド (III)、ビス (エトキシエチル) エーテルクロムトリクロライド (III) 等のブリッジ型錯体を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0041】これらのうち、1-ヘキセン選択性や触媒活性の面から、一般式 (I) の中性の多座配位子としては三脚型構造を有する多座配位子が好ましく用いられる。また、Bとしてはカルボニル、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、アミド及びチオカルボキシドが好ましく用いられる。より好ましくは三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロムのカルボニル錯体、ハロゲン錯体及びアミド錯体が用いられる。さらに好ましくは、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタクリロムトリカルボニル (0)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタシクロムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタシクロムトリス (ジイソプロピル) アミド (III)、1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) エタンクロムトリカルボニル (0) 等が用いられる。

【0042】本発明において、上記の中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は、特に限定されるものではないが、例えば、中性の多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法 [例えば、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) 及び Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1877 (1994) 等]により容易に合成することが

できる。この場合、使用できるクロム化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、クロムヘキサカルボニル(0)、ベンタカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、テトラカルボニルビス(エチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘクタトリエニ)クロム(0)、トリカルボニルトリス(アセトニトリル)クロム(0)、トリカルボニルトリス(トリエニルホスファイト)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、シクロヘキシリソニトリルジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリブチルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(1)ダイマー、ヒドリドトリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(1)等のクロムカルボニル化合物類、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(II)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(II)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムクロライド(III)、トリス(1,4-ジオキサン)クロムクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムクロライド(III)、トリス(ビリジン)クロムクロライド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムクロライド(III)等のクロムハロゲン化物類、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジイソフロビルアミド)(III)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジエチルアミド)(III)等のクロムアミド類、クロム(IV)モルトキシド等のクロムアルコキシド類、クロム(III)アセチルセトナート等のクロムジケトナート類、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)アセテート、クロム(III)ナフテネット等のクロムカルボン酸酯類が挙げられる。

【0043】中性の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては、特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ベンタン、ヘキサン、ヘタノン、オクタン、ノナン、デカノン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合

して用いることも可能である。

【0044】また、錯体形成反応は、0°Cから使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20~200°Cである。反応時間は特に制限されず、通常1分~48時間、好ましくは5分~24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておこなうことが好ましい。

【0045】中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ過により反応溶媒から分離できる。さらに必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥して、エチレンの三量化触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。尚、沈殿しない場合は、溶媒留去、食溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができます。

【0046】本発明においては、中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfaciaiに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfaciaiに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfaciaiに配位した錯体は、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体の異性体の一つである〔化学基礎と応用-1、143頁(農華房)〕。即ち、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体において、3つの配位子はすべてシス位になるような配位で配位していることを意味する。

【0047】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(2)

$$R_pMX_q \quad (2)$$

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q≤3であって、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0048】上記一般式(2)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキル基又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブロキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等が挙げられる。

【0049】なお、上記一般式(2)において、MがA₁で、pとqがそれぞれ1、5のとき、A₁R_{1.5}X_{1.5}となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にA₁R₃X₂のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0050】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルブロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチアルミニウムエトキシクロリド、ジエチアルミニウムブロミド、ジイソブチアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチアルミニウムジクロリド、イソブチアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0051】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム又はトライソブチアルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0052】アルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは3～3000当量、より好ましくは5～2000当量である。

【0053】本発明の中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物からなるエチレンの三量化触媒は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0054】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒11あたり0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さな触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例え

ば、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタノン、イソオクタン、ノナン、デカノン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、デカリノン等の脂族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の脂族炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0055】また、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を接触させる際の温度は-100～250°C、好ましくは0～200°Cである。接触時間は特に制限されず、1分～24時間、好ましくは2分～12時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが望ましい。

【0056】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行なうことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であるエチレンの存在下に、クロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、又はクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行なう方法が挙げられる。

【0057】具体的には、前者の場合には、(1)クロム錯体、アルキル金属化合物、変性粘土化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体、変性粘土化合物及びエチレンを導入する、(3)クロム錯体、変性粘土化合物を含む懸濁液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を含む懸濁液にクロム錯体及びエチレンを導入する、(5)クロム錯体を含む溶液にアルキル金属化合物、変性粘土化合物及びエチレンを導入する、(6)クロム錯体を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(7)アルキル金属化合物を含む懸濁液にクロム錯体を導入する、(8)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体を導入する、(9)クロム錯体を含む溶液に変性粘土化合物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により三量化反応を行なうことができる。また、後者の場合は、(1)クロム錯体及び変性粘土化合物を含む懸濁液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及び変性粘土化合物を含む懸濁液にクロム錯体を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体及び変性粘土化合物を導入する、(4)クロム錯体を含む溶液に変性粘土化合物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製し、エチレンと接触させて三量化反応を行なうことができる。なお、

これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0058】本発明においては、必要に応じて、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物からなる触媒に光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上的する等の効果が認められる。

【0059】本発明において使用される光は、特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2~2000nmの光が好ましく、より好ましくは200~700nmの光が用いられる。また、光の強度は特に制限されない。

【0060】光の光源としては、太陽光又は人工光源のいずれを用いてもよいが、太陽光は強度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては、特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホローカードランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、タリウムランプ、水銀-タリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0061】光の照射時間は、特に制限されるものではないが、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化合物からなる触媒に照射してもよい、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0062】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100~250°Cであるが、好ましくは0~200°Cである。反応圧力は、反応系がエチレン空気で、あれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01~3000kg/cm²であり、好ましくは0.1~3.0kg/cm²である。また、反応時間は温度と圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒~6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力を封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0063】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化カリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は、公知の脱灰処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液

より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0064】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0065】参考例1

シュレンク管で、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン 2.38mg、クロムヘキサカルボニル 1.76mg、メシチレン 4.0ml 及びトルエン 1.0ml を混合し、窒素雰囲気下で1時間攪拌しながら加熱還流した。析出した結晶をろ過し、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル (O) (以下、錯体Aと称する)を得た。この錯体AのIR分析を行った結果、CO吸収に基づく2本のピークが 1896 cm⁻¹ と 1759 cm⁻¹ に認められ、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンがクロムに facial で配位していることを示した。

【0066】参考例2

ジメチルアニリン塩酸塗 6.3g (40mmol) を 50ml の水に溶解し、この水溶液をヘクトライト〔商品名: ラボナイトRD、日本シリカ工業(株)製〕20g が入った水 150ml に加えた。この懸濁液を室温で24時間攪拌し、上澄液を除去した後、水及びエタノールで洗浄した。その後、室温、10⁻⁵Torrで24時間乾燥し、変性粘土化合物(以下、変性粘土Bと称する)を得た。

【0067】実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積 150ml のガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを 6.9mg、O.154mol/l のトライソチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液 2.1ml 及び参考例2で合成した変性粘土B 0.20g と乾燥したトルエン 80ml を入れ、混合攪拌した。

【0068】反応容器を 80°C に加熱し、攪拌速度を 1400 rpm に調整後、反応容器にエチレンを導入して、さらにウシオ電気製超高压水銀ランプ(500W)を用い、外部から光を照射して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を 5 kg/cm² となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 30 分反応を行なった。30 分後、反応容器中に水を空素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0069】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガス

クロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 Torr, 100°C)して、その重量を測定した。さらに、この乾燥固体を電気炉で700°Cで焼成して、その強熱残分を測定し、乾燥固体から強熱残分を減じた重量をポリマー重量とした。結果を表1に示す。

【0070】実施例2

シェレンク管に、変性粘土B 0.20 g, 0.154 mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.1 ml及び乾燥したトルエン4.0 mlを入れ、混合攪拌し、懸濁液を得た(以下、懸濁液Cと称す)。

【0071】温度計及び攪拌装置を備えた内容積150 mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを6.9 mg、0.154 mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.1 mlと乾燥したトルエン4.0 mlを入れ、混合攪拌した。ウシオ電気製超圧水銀ランプ(500 W)を用い、外部から光を30分間照射した後、上記懸濁液Cを混合した。

【0072】反応容器を80°Cに加熱し、攪拌速度を1

400 rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を5 kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を蒸素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0073】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 Torr, 100°C)して、その重量を測定した。さらに、この乾燥固体を電気炉で700°Cで焼成して、その強熱残分を測定し、乾燥固体から強熱残分を減じた重量をポリマー重量とした。結果を表1に示す。

【0074】比較例1

変性粘土Bを用いなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
錯体			
Cr錯体			
pmol			
アルキル金属化合物	1-Bu ₃ Al	1-Bu ₃ Al	1-HBu ₃ Al
pmol	1.6.0	3.20	2.40
変性粘土化合物			
mg			
粘土	1.00	2.00	—
溶媒	トルエン	トルエン	トルエン
反応条件			
反応温度	°C	80	80
反応圧力	kg/cm ²	5	5
反応時間	分	3.0	3.0
結果			
錯体所持 g 1-But ₃ -Cr-四	7.46	18.40	4.45
錯体 w t %	81.1	95.5	99.0
固体 (PE) w t %	18.9	4.5	1.0
液体中の w t %			
生成物分布			
C4	2.6	2.8	4.4
C6	91.0	90.2	77.9
C8	2.2	1.1	2.3
C10	1.9	2.5	5.6
C12 +	2.3	3.9	9.8
C6相割合 w t %	95.0	99.0	96.2
(D) C4+6, C6+8, C8+10, C10+12, C12+14相割合 w t %			

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び変性粘土化

合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒を用いることにより、エチレンから効率よく、かつ高選択性的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) AJ028 AA01A AB00A AC12A BA00A
BA01B BB00A BB00B BB01B
BC01B BC05B BC06B BC07B
BC09B BC12B BC13B BC15B
BC16B BC17B BC18B BC19B
BC24B BC27B CA30C CB61C
CB81C DB87C EB01 GA01
GA26 GB01